

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 0 日
Date of Application:

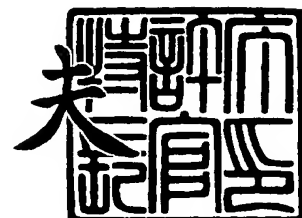
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 6 3 3 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 6 3 3 3]

出 願 人 フロイント産業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J12071B1

【提出日】 平成15年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D193/02

【発明の名称】 水性セラック皮膜剤とその製造方法及び該皮膜剤を用いたコーティング食品並びにコーティング医薬品

【請求項の数】 20

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市新都田 1 丁目 2 番 2 号 フロイント産業株式会社 浜松事業所内

 【氏名】 菖蒲 智之

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市新都田 1 丁目 2 番 2 号 フロイント産業株式会社 浜松事業所内

 【氏名】 井草 一夫

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市新都田 1 丁目 2 番 2 号 フロイント産業株式会社 浜松事業所内

 【氏名】 小笠原 利近

【特許出願人】

 【識別番号】 000112912

 【氏名又は名称】 フロイント産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100106909

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】**【識別番号】** 100064908**【弁理士】****【氏名又は名称】** 志賀 正武**【選任した代理人】****【識別番号】** 100101465**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青山 正和**【選任した代理人】****【識別番号】** 100094400**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴木 三義**【選任した代理人】****【識別番号】** 100106057**【弁理士】****【氏名又は名称】** 柳井 則子**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-347465**【出願日】** 平成14年11月29日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 008707**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0110809**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性セラック皮膜剤とその製造方法及び該皮膜剤を用いたコーティング食品並びにコーティング医薬品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラックに塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を含有せしめたことを特徴とする水性セラック皮膜剤。

【請求項 2】 前記塩基性アミノ酸がアルギニン、リシン、オルニチンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 3】 前記塩基性リン酸塩がリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸四カリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 4】 塩基性アミノ酸の添加量がセラック 1 質量部に対して 0.05 ～ 0.40 質量部である請求項 1 または 2 記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 5】 塩基性リン酸塩の添加量がセラック 1 質量部に対して 0.04 ～ 0.60 質量部である請求項 1 または 3 記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 6】 脂肪族ポリオール、脂肪酸エステル、水溶性の糖、クエン酸トリエチル、ポリエチレングリコール、乳酸ナトリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上をさらに含有せしめた請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 7】 前記脂肪族ポリオールが、グリセリン、プロピレングリコール、糖アルコールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 6 に記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 8】 前記糖アルコールが、ソルビトール、マルチトール、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、パラチニット、ラクチトールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 7 に記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項 9】 前記脂肪酸エステルが、ショ糖脂肪酸エステル、モノ／ジ／

トリ／ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリソルベートからなる群から選択される１種または２種以上である請求項６に記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項１０】 前記水溶性の糖が、トレハロース、オリゴ糖、マルトース、ガラクトース、乳糖、ショ糖、ブドウ糖、果糖からなる群から選択される１種または２種以上である請求項６に記載の水性セラック皮膜剤。

【請求項１１】 セラックと塩基性アミノ酸溶液とを混合し、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製し、必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥させることを特徴とする水性セラック皮膜剤の製造方法。

【請求項１２】 セラックを酸性物質の溶液に分散させ、次いで該溶液に塩基性アルカリ金属塩を加え、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製し、必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥させることを特徴とする水性セラック皮膜剤の製造方法。

【請求項１３】 前記塩基性アルカリ金属塩溶液が、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩からなる群から選択される１種または２種以上である請求項１２に記載の水性セラック皮膜剤の製造方法。

【請求項１４】 前記酸性物質が、リン酸、ポリリン酸からなる群から選択される１種または２種以上である請求項１２または１３に記載の水性セラック皮膜剤の製造方法。

【請求項１５】 請求項１～１０のいずれかに記載の水性セラック皮膜剤により食品がコーティングされたことを特徴とするコーティング食品。

【請求項１６】 請求項１～１０のいずれかに記載の水性セラック皮膜剤を主成分として含む層と、それ以外の皮膜剤を主成分として含む層とによって多層コーティングされたことを特徴とするコーティング食品。

【請求項１７】 前記それ以外の皮膜剤が、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セラック、ゼイン、酵母細胞壁由来成分、水溶性多糖、油脂、ワックス、ロウからなる群から選択される１種または２種以上である請求項１６に記載のコーティング食品。

【請求項 18】 請求項 1～10 のいずれかに記載の水性セラック皮膜剤により医薬品がコーティングされたことを特徴とするコーティング医薬品。

【請求項 19】 請求項 1～10 のいずれかに記載の水性セラック皮膜剤を主成分として含む層と、それ以外の皮膜剤を主成分として含む層とによって多層コーティングされたことを特徴とするコーティング医薬品。

【請求項 20】 前記それ以外の皮膜剤が、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セラック、ゼイン、酵母細胞壁由来成分、水溶性多糖、油脂、ワックス、ロウからなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 19 に記載のコーティング医薬品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、腸溶性、耐酸性、マスキング性、防湿性、光沢性、安定性に優れた水性のセラック皮膜剤とその製造方法及び該皮膜剤でコーティングされたコーティング食品並びにコーティング医薬品に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラック（シェラック）は、インド、タイ、中国南部において主に生産され、豆科、桑科等の灌木に寄生するラックカイガラムシの分泌物から得られる樹脂状物質である。セラックはアレウリチン酸とシェロール酸またはアレウリチン酸とジャラル酸などの樹脂酸のエステルを主成分とする天然物である。セラックは食品添加物公定書をはじめ日本薬局方、米国薬局方および欧州薬局方等に収載されており、食品添加物公定書においてはシェラックの名称で収載され、日本薬局方においては精製して得られるものは精製セラック、さらに漂白して得られるものは白色セラックの名称でそれぞれ収載されている。セラックは皮膜形成性を有することから、天然物由来の安全性の高い可食性皮膜剤として菓子類、医薬品類の錠剤等のコーティング、種子、果実のコーティング等をはじめ、塗料やインキなどの原料などとして広く利用されている。セラックは、精製の程度により得られる皮膜の色調が異なり、通常の精製セラックによる皮膜は黒褐色を呈し、さら

に脱色処理などを施した脱色セラック、白色セラックにより得られる皮膜は淡黄色または微黄色であるため、目的、用途に応じて適宜使い分けられている。食品、医薬品などでは外観が重要視されることが多いため、皮膜剤としては専ら脱色セラック、白色セラックが用いられている。セラックの皮膜剤としての利用方法としては、セラックをエタノールなどのアルコール等の溶剤に溶解させた液剤として用いることが最も一般的である。

【0003】

前記セラックを食品や医薬品にコーティングする方法としては、錠剤などの被コーティング物質をセラックのアルコール溶解液に浸漬した後に乾燥させて、対象物質の表面に皮膜を形成する方法や、冷風または温風通気雰囲気中で該セラック溶解液を被コーティング物質にスプレーし皮膜を形成する方法などがある。このように得られた皮膜は、腸溶性、耐酸性、光沢性、防湿性などの特徴を有しており、

- ・酸不耐性酵素、乳酸菌類の胃酸での失活防止および腸溶性の付与、
 - ・ビタミン剤などの苦味物質の味マスキング、
 - ・糖類などの吸湿防止、潮解性物質の防湿、
- などに用いられている。

しかしながら、セラックのアルコール溶解液をコーティングに用いた場合、コーティング時に粘着性の増加により糸曳きを生じる問題がある。これにより、例えば錠剤にコーティングした場合、フィルムに部分的な剥離を生じるために、仕上がった錠剤の外観が著しく劣る結果となり、不良品が生じやすい。さらに前記方法では製品生産のために多量の有機溶媒を用いることによって、作業場の防災設備等にかかるコスト、作業者の健康管理対策や環境汚染防止対策などを実施するためのコストがかさむ問題がある。

また、セラックの皮膜特性として、経時的に皮膜が変質する現象があり、そのために腸溶性の皮膜剤として用いた場合には、経時的に腸溶性を失い、腸内で不溶性となってしまう重大な欠点があった。

【0004】

従来より、前述したセラックに係る問題を回避するために、例えば以下のよう

な提案がなされてきた。

(1) コーティング時に発生する糸曳きの問題については、植物油類、動物油類、ワックス類などを併用することにより回避することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

(2) セラックの溶解液に有機溶媒を使用しない方法については、水酸化ナトリウムに代表されるアルカリ金属の水酸化物やアンモニアにより水性化する方法が一般的であり、アンモニア水によるセラックの水性の溶解液から耐油コーティング膜を得ることが提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

(3) 経時的な皮膜の変質を抑制する方法としては、トコフェロールを併用することが提案されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開平 8 - 3 1 1 4 0 5 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 8 6 4 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 5 - 1 6 2 7 1 5 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記 (1) および (3) の方法では、依然として有機溶媒の使用に伴う問題が残されている。また (2) の方法では、アンモニア水を用いた場合、コーティング液は不快臭を生じ作業環境に悪影響を与えるだけでなく、この皮膜は経時的に容易に変色、変質するという欠点がある。また、水酸化ナトリウムによる水性のセラック溶解液を鍍剤のコーティングに用いた場合、該コーティング皮膜は、脱色処理を施したセラックを用いた場合であっても褐色ないし赤褐色の皮膜となり、コーティングを施した食品および医薬品の商品価値の低下を招くという重大な問題を生じる可能性がある。またコーティング時には、糸曳きによる作業性の低下が問題となり、特に白色セラックを用いた場合の糸曳きは顕著であり、生産者の負担増を招いている。

さらに、得られたコーティング錠の腸溶性については、（１）および（３）の方法では、耐胃液性と腸液崩壊性の両方の機能性を有するコーティング膜を同時に得ることが困難であり、（２）の方法において、例えば水酸化ナトリウムによるセラックの溶解液を使用した場合、胃内において胃液の浸透により錠剤がかなり膨潤し内容物の漏出を招いたり、甚だしい場合には胃内で錠剤が崩壊してしまい、腸溶性としての機能を果たせないことがあった。

前述したように、セラックの皮膜基剤としての課題を解決するための多くの手段がこれまで検討されてきているが、これらの技術を組み合わせたとしても、新たな問題を生じることなくこれらの問題を解消するには至っておらず、セラックにおける前述した問題の解消が切望されていた。

【 0 0 0 7 】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、腸溶性、耐酸性、マスキング性、防湿性、光沢性、安定性に優れた水性のセラック皮膜剤とその製造方法及び該皮膜剤でコーティングされたコーティング食品並びにコーティング医薬品の提供を目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は、セラックに塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を含有せしめたことを特徴とする水性セラック皮膜剤を提供する。

本発明の水性セラック皮膜剤において、前記塩基性アミノ酸はアルギニン、リシン、オルニチンからなる群から選択される１種または２種以上であることが好ましい。

また、前記塩基性リン酸塩はリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸四カリウムからなる群から選択される１種または２種以上であることが好ましい。

また本発明の水性セラック皮膜剤において、塩基性アミノ酸の添加量はセラック１質量部に対して０．０５～０．４０質量部であることが好ましい。

さらに、塩基性リン酸塩の添加量はセラック 1 質量部に対して 0.04～0.60 質量部であることが好ましい。

また本発明の水性セラック皮膜剤において、脂肪族ポリオール、脂肪酸エステル、水溶性の糖、クエン酸トリエチル、ポリエチレングリコール、乳酸ナトリウムからなる群から選択される 1 種または 2 種以上をさらに含有せしめてもよい。

前記脂肪族ポリオールとしては、グリセリン、プロピレングリコール、糖アルコールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。前記糖アルコールとしては、ソルビトール、マルチトール、エリスリトール、キシリトール、マンニトール、パラチニット、ラクチトールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

前記脂肪酸エステルとしては、ショ糖脂肪酸エステル、モノ／ジ／トリ／ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリソルベートからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

前記水溶性の糖としては、トレハロース、オリゴ糖、マルトース、ガラクトース、乳糖、ショ糖、ブドウ糖、果糖からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0009】

また本発明は、セラックと塩基性アミノ酸溶液とを混合し、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製し、必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥させることを特徴とする水性セラック皮膜剤の製造方法を提供する。

【0010】

さらに本発明は、セラックを酸性物質の溶液に分散させ、次いで該溶液に塩基性アルカリ金属塩を加え、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製し、必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥させることを特徴とする水性セラック皮膜剤の製造方法を提供する。

この製造方法において、前記塩基性アルカリ金属塩溶液はアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

また前記酸性物質はリン酸、ポリリン酸からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0011】

また本発明は、前記水性セラック皮膜剤により食品がコーティングされたことを特徴とするコーティング食品を提供する。

さらに本発明は、前記水性セラック皮膜剤を主成分として含む層と、それ以外の皮膜剤を主成分として含む層とによって多層コーティングされたことを特徴とするコーティング食品を提供する。

前記それ以外の皮膜剤としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セラック、ゼイン、酵母細胞壁由来成分、水溶性多糖、油脂、ワックス、ロウからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0012】

また本発明は、前記水性セラック皮膜剤により医薬品がコーティングされたことを特徴とするコーティング医薬品を提供する。

さらに本発明は、前記水性セラック皮膜剤を主成分として含む層と、それ以外の皮膜剤を主成分として含む層とによって多層コーティングされたことを特徴とするコーティング医薬品を提供する。

前記それ以外の皮膜剤としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セラック、ゼイン、酵母細胞壁由来成分、水溶性多糖、油脂、ワックス、ロウからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、セラックに、塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を添加することにより、前述した従来技術が抱える課題を解消した水性セラック皮膜剤が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は中性領域あるいは酸性領域では水に不溶なセラックを塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩の存在下で水に溶解または部分的に溶解させた組成物からなる水性の皮膜剤および該皮膜剤によりコーティングした食品および医薬品に関するものである。

【0014】

本明細書において、「水性」とは、そのセラック皮膜剤が水に溶解または分散する性質を有すること、すなわちセラック皮膜剤が水溶性または水分散性であることを意味している。

また「水性化」とは、精製セラック、脱色セラック、白色セラックなどの中性領域あるいは酸性領域では水に不溶なセラックが、アルギニン等の塩基性アミノ酸および／またはリン酸三ナトリウム等の塩基性リン酸塩を添加することにより、前記「水性」の性質を獲得することを意味する。

また「塩基性リン酸塩」とは、水溶液が塩基性を示すリン酸塩を意味する。

また「皮膜剤」とは、食品製造分野および製薬分野等で用いられている皮膜剤のみに限定されず、各種分野において種々の物品に皮膜を形成するために使用される皮膜剤（皮膜形成剤、コーティング剤などとも称される）を意味する。

また「コーティング」とは、食品や医薬品等の被コーティング物の表面に、本発明の皮膜剤を塗布し、該皮膜剤によって被コーティング物の表面の少なくとも一部を被覆することを意味する。また、コーティングは必ずしも被コーティング物の最外層になくても良く、コーティング皮膜上にオーバーコートを施したり、コーティング物をカプセルなどに充填した形態としても良い。

また「食品」とは、ヒト及び動物が摂食可能なあらゆるタイプの食品を意味する。

また「医薬品」とは、ヒト及び動物に対して投与されるあらゆるタイプの医薬品を意味する。

【0015】

本発明で使用されるセラックとしては、従来公知である各種セラックの中から適宜選択することができ、例えば精製セラック、脱色セラック、白色セラックなどとして市販されているものの中から選択して使用することができる。コーティ

ング皮膜の色調を考慮すると、これらのセラックの中でも、脱色セラックおよび白色セラックが好ましい。

【0016】

本発明において、セラックに塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を添加して水性化を実施するが、この場合、セラックを完全に水に溶解させる必要はなく、未溶解のセラック粒子が残存していても、それが微粒子である限り、均一な皮膜形成において余り問題とならない。

【0017】

ここで使用する塩基性アミノ酸としては、アルギニン、リシン、オルニチン、ヒドロキシリシン、ヒスチジン等の従来公知の塩基性アミノ酸を用いることができ、好ましくはアルギニン、リシン、オルニチンからなる群から選択される1種または2種以上を挙げることができ、さらにコーティング作業性の点から、アルギニンを用いることが好ましい。一方、ポリリシン等の塩基性アミノ酸の高分子化合物については、セラックの水性化はほとんどなされないため単独で用いることはできない。

【0018】

塩基性リン酸塩としては、食品製造上または製薬上許容される塩基性リン酸塩を用いることができ、好ましくはリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸四カリウムからなる群から選択される1種または2種以上を挙げることができる。なお、リン酸二水素ナトリウムなどの弱酸性の塩のみでは、セラックの水性化は困難であった。

【0019】

本発明において、塩基性アミノ酸および塩基性リン酸塩は、それぞれ単独でセラックに添加することができる他、皮膜剤の目的、用途に応じてそれぞれを組み合わせることもできる。また塩基性アミノ酸および塩基性リン酸塩以外の塩基性物質、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの食品製造上および製薬上許容される塩基性物質を組み合わせる用いてもよい。しかし、本発明で用いる塩基性アミノ酸および

塩基性リン酸塩以外の水酸化ナトリウムなどの塩基性物質のみで脱色セラックを水性化した場合、得られる皮膜は褐色ないし赤褐色を呈し、本来の脱色セラックによる皮膜の色調とは明らかに乖離している。アルカリ可溶性の皮膜剤として、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートなどのエーテル結合からなるセルロース誘導体などが従来公知であるが、これらを水性化した液剤から得られる皮膜の色調については、水性化に用いた塩基性物質による差異は大きくなかった。このようにセラックの場合においてのみ、水性化に用いた塩基性物質の種類によって皮膜の色調が大きく変わる現象が見られた。

【0020】

セラックの水性化に用いる塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩の量については、原料のセラックによっても、また添加する塩基性アミノ酸および塩基性リン酸塩の種類（例えば塩基性の強度等）によっても異なるが、通常セラック1質量部に対して塩基性アミノ酸は0.05～0.40質量部、好ましくは0.12～0.29質量部程度とされる。セラック1質量部に対して塩基性リン酸塩は0.04～0.60質量部、好ましくは0.08～0.45質量部の範囲で用いられる。塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩の量が前記範囲より低いと、セラックの水性化が不十分となり、良好な皮膜形成が困難になる。一方、塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩の量が前記範囲を越えると、形成される皮膜の色調が濃くなったり、皮膜の耐水性、耐酸性が損なわれる可能性があり、かつ製品コストの上昇を招く。本発明の皮膜剤を含む皮膜剤溶液のpHは、6.0以上が好ましく、6.5～8.0の範囲とするのがさらに好ましい。

【0021】

また本発明の水性セラック皮膜剤において、脂肪族ポリオール、脂肪酸エステル、水溶性の糖、クエン酸トリエチル、ポリエチレングリコール、乳酸ナトリウムからなる群から選択される1種または2種以上を、皮膜の亀裂抑制剤としてさらに含有せしめてもよい。

前記脂肪族ポリオールとしては、グリセリン、プロピレングリコール、糖アルコールからなる群から選択される1種または2種以上であることが好ましい。

前記糖アルコールとしては、ソルビトール、マルチトール、エリスリトール、

キシリトール、マンニトール、パラチニット、ラクチトールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

前記脂肪酸エステルとしては、ショ糖脂肪酸エステル、モノ／ジ／トリ／ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリソルベートからなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

前記水溶性の糖としては、トレハロース、オリゴ糖、マルトース、ガラクトース、乳糖、ショ糖、ブドウ糖、果糖からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0022】


前記皮膜の亀裂抑制剤の添加量は、前記水性セラック皮膜剤のうちセラック 100 質量部に対して、2～50 質量部の範囲とするのが好ましく、10～35 質量部の範囲とするのがさらに好ましい。

この亀裂抑制剤の添加量が前記範囲未満であると、皮膜の亀裂抑制効果が十分に得られず、乾燥状態で長期間保管した際に皮膜にヒビ割れを生じる可能性がある。一方、亀裂抑制剤の添加量が前記範囲を超えると、皮膜の機械強度が劣化したり、皮膜がベタつくため好ましくない。

【0023】

前記皮膜の亀裂抑制剤として使用される物質のうち、グリセリンについては亀裂抑制効果の点では優れているが、その添加量が多くなると皮膜がベタついてコーティング食品または医薬品同士が接着したり塊状化しやすくなり、コーティング作業性を低下させるおそれがある。またソルビトールについても、コーティング作業性の点でグリセリンと同様の欠点を有する。

脂肪酸エステルは、亀裂の抑制効果はあるものの、その効果はグリセリン、ソルビトールなどと比べると劣っている。ただし、脂肪酸エステルの中には、コーティング作業性を向上させる、水性セラック皮膜の耐胃液性及び腸溶性を向上させる効果を有しているため、脂肪酸エステルと前記グリセリンまたはソルビトールと併用して水性セラック皮膜剤に添加することで、グリセリンまたはソルビトールによる優れた亀裂抑制効果が得られると同時に、作業性や耐胃液性を向上さ



せることができる。

【0024】

本発明の水性セラック皮膜剤に前記亀裂抑制剤を添加することによって、本発明の水性セラック皮膜剤をコーティングした医薬品等を、シリカゲル等の乾燥剤とともに密封するなどの乾燥雰囲気中であっても、皮膜にヒビ割れを生じること無く、長期間保存することができる。コーティング食品および医薬品を保存中、その皮膜にヒビなどの亀裂を生じると、皮膜の耐水性、耐酸性が損なわれ、腸溶性の機能に悪影響を及ぼす可能性があり、本発明のコーティング皮膜に前記亀裂抑制剤を添加することで皮膜に亀裂が生じることがなくなり、皮膜の耐水性、耐酸性を良好に保ち得る。この皮膜の亀裂抑制効果は、特に腸溶性食品および医薬品のコーティング皮膜において重要である。

【0025】

本発明の水性セラック皮膜剤は、水にセラックを分散させた後、塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を添加する方法、塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を水に溶解した液にセラックを添加する方法、などの方法によって製造することができる。

塩基性アミノ酸を用いて水性セラック皮膜剤を製造する場合には、アルギニン等の塩基性アミノ酸を水に溶かした溶液を用意し、この塩基性アミノ酸溶液にセラックを混合して攪拌し、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製するのが好ましい。この水性セラック皮膜剤溶液は、そのまま使用してもよいし、或いは必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥してもよい。

【0026】

他の製造方法として、セラックを酸性物質の溶液に分散させ、次いで該溶液に塩基性アルカリ金属塩を加え、セラックが安定に溶解又は分散した水性セラック皮膜剤溶液を作製し、必要に応じて該溶液を濃縮又は乾燥させる方法を挙げることができる。この製造方法において、前記塩基性アルカリ金属塩溶液は、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩からなる群から選択される1種または2種以上であることが好ましい。また前記酸性物質としては、有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸などが使用でき、特にリン酸、ポリリン酸からな

る群から選択される 1 種または 2 種以上が好ましい。

【0027】

本発明の水性セラック皮膜剤は、錠剤、顆粒剤、カプセル剤などの剤形の食品、医薬品へのコーティングに用いることができ、腸溶性、耐酸性、マスキング性、防湿性、光沢性、安定性などの機能を付与した本発明に係るコーティング食品、コーティング医薬品を得ることができる。また、カプセル剤などでは、予めカプセル化基材中に本発明の皮膜剤を添加してもよい。

実際の利用例としては、糖衣錠への光沢付与、ビタミン錠の味マスキング、乳酸菌、酵素、タンパク製剤等への耐酸性付与などが挙げられるが、本発明に係るコーティング食品及びコーティング医薬品はこれらに限定されない。

さらに、本発明の水性セラック皮膜剤は、食品、医薬品の皮膜形成用途に限定されることなく、例えば電気絶縁用（トランス用絶縁材、発電機やモータ用絶縁ワニス、真空管や電球用の絶縁接着剤、フォトレジストなどの電子加工用等）、塗料用（家具や楽器塗装用の酒精ニス、建材用水性塗料等）、粘着・接着用（粘着テープなどの剥離剤、宝石やガラスの加工用接着剤）、印刷用（水性インキ用展着剤、型紙含浸剤等）、研磨用（フェルトポリッシャー用バインダー）、その他（ヘヤーラッカーなどの化粧品材料、花火などの防湿剤、バインダー、パッキングなど）の各種用途に適用することも可能である。

【0028】

食品または医薬品への本発明の皮膜剤のコーティング操作に関しては、通気式パンコーティング装置、流動層コーティング装置などが用いられるが、剤形に応じて適当な装置を用いることが好ましい。本発明の皮膜剤によるコーティング操作においては、コーティング液中のセラックの濃度は特に限定されないが、通常 1～30 質量%、好ましくは 3～20 質量%の範囲で用いることができる。セラックのコーティング量は剤形などにより変えることができるが、錠剤においては 0.5～40 質量%、好ましくは 2～25 質量%の範囲とされ、顆粒剤の場合には同程度かまたはそれよりも多めにコーティングしてもよい。また、本発明の皮膜剤を使用するに当たっては、予めヒドロキシプロピルメチルセルロースなどでアンダーコートしてもよく、皮膜剤の使用後にワックス等の表面光沢剤でオーバ

ーコートしてもよい。

【0029】

本発明に係るコーティング食品及びコーティング医薬品の他の実施形態において、食品及び医薬品は、前記水性セラック皮膜剤を主成分として含む層（以下、A層と記す。）と、それ以外の皮膜剤を主成分として含む層（以下、B層と記す。）とによって多層コーティングされる。

この多層コーティングにおいて、水性セラック皮膜剤以外の皮膜剤としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セラック、ゼイン、酵母細胞壁由来成分、水溶性多糖、油脂、ワックス、ロウからなる群から選択される1種または2種以上であることが好ましい。

【0030】

この多層コーティングにおける前記A層、B層の組合せは特に限定されず、二層コーティングの場合にはA層を内層、B層を外層としたり、A層を外層、B層を内層として構成できる。また、3層以上の多層コーティングの場合、A層とB層とを交互にコーティングしてもよい。その場合、各B層の皮膜剤は同じであっても違っていてもよい。

【0031】

このような多層コーティングは、皮膜の亀裂抑制を万全にするために有効である。亀裂抑制の第1の対策は、前述したように本発明の水性セラック皮膜剤に亀裂抑制剤を添加することが挙げられるが、乾燥状態でさらに低温という最も過酷な条件下では、亀裂抑制剤を添加した皮膜剤であっても亀裂を生じてしまう可能性がある。そのような場合の亀裂抑制対策として多層コーティング、特に水性セラックを主成分とするA層の外層を、それとは異なる皮膜剤からなるB層をさらにコーティングするオーバーコートが有効である。

水性セラックを主成分とするA層の内層にB層をコーティングするアンダーコートは、亀裂の抑制には効果が少ないものの、例えば錠剤成分と水性セラックとが相互作用するような場合には、緩衝材的な役割を果たし、安定性を向上させるために有効である。

【0032】

なお、本発明の皮膜剤には必要に応じて着色剤、可塑剤、隠蔽剤、矯味剤、散布剤、増粘多糖類、酸化防止剤、防腐剤などの各種添加物を配合してもよく、合成高分子などを皮膜剤と併用することも可能である。また、これらの添加物の分散性改良や防腐のためにエタノール、メタノール、アセトン、イソプロパノールなどの水溶性の有機溶剤を配合することも可能であるが、安全性、環境への配慮などの観点から、その使用は必要最低限にとどめることが好ましい。

【0033】

本発明の水性セラック皮膜剤は、製造時および該液剤のコーティング時においてアルコールなどの揮発性有機溶媒を使用しないため、火災等の危険がなく労働安全性に優れているので、作業場の安全対策にかかるコストを低減できる。

また原料として脱色セラックを用い、本発明に従って水性化した該皮膜剤を鋳剤などのコーティングに用いた場合には、皮膜は外観上好ましい黄色ないし淡黄色を呈し、経時的にも安定であり、変質しにくい。

また該皮膜剤により得られるコーティング皮膜は耐酸性に優れているため腸溶性の皮膜基剤として有効であり、胃酸疑似液（日局第一液）に浸漬した場合においても、水酸化ナトリウムにより水性としたセラックのコーティング鋳剤と比べて鋳剤の膨潤が抑えられ、耐酸性が向上する効果が見出された。

【0034】

【実施例】

以下、本発明につき実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

[実施例1]

・コーティング液の調整

55℃の精製水88.35質量部に脱色セラック10質量部を分散し、攪拌機で攪拌しながらＬーアルギニン1.65質量部を加えて、液中に粗大粒子がなくなるまで十分攪拌し、本発明の皮膜剤用のコーティング液（セラック10質量%含有）を調製した。

・コーティング鋳の調製

1 錠 220 mg の白色三角錠剤 350 g をコーティング機（フロイント産業社製、商品名「ハイコーターラボ」）にセットし、給気温度 52℃、給気風量 0.5 m³/分、スプレー速度 2 g/分、スプレー圧 0.1 MPa、パン回転数 20 rpm の操作条件により、錠剤質量に対しセラック固形分が 12 質量% になるまでコーティング液を三角錠剤にスプレーし、コーティング錠を得た。

【0036】

[実施例 2]

精製水を 88.4 質量部とし、L-アルギニンに代えてピロリン酸四ナトリウム 1.6 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のコーティング液を調製した。実施例 1 と同様のコーティング操作を実施し、錠剤質量に対してセラック固形分が 12 質量% コートされたコーティング錠を得た。

【0037】

[実施例 3：味マスキング顆粒の調製]

苦味を呈するチアミン塩酸塩を 5.5 質量% 含有する顆粒（粒子径 12～32 メッシュ）500 g を流動層造粒コーティング装置（フロイント産業社製、商品名「フローコーターラボ」）にセットし、実施例 1 と同様のコーティング液を用いて、給気温度 70℃、給気風量 0.5 m³/分、スプレー速度 3 g/分、スプレー圧 0.15 MPa の操作条件により、顆粒質量に対しセラック固形分が 7 質量% コートされたコーティング顆粒を得た。

【0038】

[実施例 4：透湿度試験]

実施例 1 において作製したコーティング液を樹脂製平板シャーレ上で乾燥（50℃）させ、膜厚 90 μm のキャストフィルムを得た。日本工業規格（JIS Z0208）の試験方法に準じて、本発明のコーティング液から得られる皮膜の透湿度を測定した。

【0039】

[比較例 1]

精製水を 89.4 質量部とし、L-アルギニンに代えて水酸化ナトリウム 0.6 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にしてコーティング液を調製し、実施例

1と同様のコーティング操作を実施し、錠剤質量に対してセラック固形分が12質量%コートされたコーティング錠を得た。

【0040】

[比較例2]

エタノール85、2質量部に脱色セラック10質量部および植物油（パーム硬化油）2.5質量部、モノグリセリンエステル2.3質量部を添加、透明に溶解するまで攪拌し、コーティング液を調製した。実施例1と同様の装置を用いて給気温度38℃、給気風量0.5m³/分、スプレー速度2g/分、スプレー圧0.1MPa、パン回転数20rpmの操作条件によりコーティング操作を実施し、錠剤質量に対しセラック固形分が12質量%コートされたコーティング錠を得た。

【0041】

[比較例3]

錠剤質量に対しコートされたセラック固形分を6質量%とした以外は比較例2と同様の操作によりコーティング錠を得た。

【0042】

[比較例4]

コーティング液をヒドロキシプロピルメチルセルロース8質量%水溶液とした以外は実施例4と同様に膜厚90μmのキャストリングフィルムを調製し、透湿度を測定した。

【0043】

[コーティング特性の比較]

前記実施例1、2および比較例1～3について、下記方法によりコーティング作業性、コーティング錠の皮膜の色調、耐酸性、腸液崩壊性および安定性について評価した。結果は表1に示す。

【0044】

<コーティング作業性>

各コーティング作業において、コーティング液の糸曳きによるコーティングパンへの錠剤付着やコーティング錠表面における皮膜のハガレの有無について、次

の判断基準で評価した。

○：コーティング障害がなく、均一な皮膜を有するコーティング錠剤が得られた。

△：コーティング障害あり。一部の錠剤において表面の皮膜がはがれた。

×：コーティング障害あり。コーティングパンに錠剤が付着し、ほとんどの錠剤において表面の皮膜がはがれた。

【 0 0 4 5 】

<コーティング皮膜の色調>

各コーティング錠剤の外観色調につき観察。錠剤表面のコーティング皮膜の色調を記した。

【 0 0 4 6 】

<崩壊試験：耐胃液性および腸液崩壊性の確認>

各コーティング錠剤につき、日本薬局方記載の崩壊試験法のうち腸溶性の製剤の試験方法に従い評価した。試験液として用いる第一液は人工胃液に相当し、コーティング皮膜の耐酸性を評価するものであり、第二液は人工腸液に相当し、腸内での崩壊性を評価するものである。

第一液における試験中には、コーティング皮膜の溶解または崩壊、コーティング錠剤内部への第一液浸透の様子につき観察し、次の判定基準で評価した。

○：崩壊試験 2 時間後、コーティング錠剤に顕著な変化なし。

×：崩壊試験 2 時間後、第一液の浸透によるコーティング錠剤の膨潤や崩壊が顕著。

また第二液における試験では、腸液崩壊の判定基準に到達するまでに要した時間を測定した。

【 0 0 4 7 】

<安定性試験>

各コーティング錠剤を P T P 包装し、4 0℃雰囲気です 3 ヶ月間保存した後、上述と同様の崩壊試験を実施し、安定性を評価した。評価方法は崩壊試験と同じとした。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
コーティング 作業性		○	○	× パン付着、 皮膜ハガレ	△ パン付着、 皮膜ハガレ	△ パン付着、 皮膜ハガレ
コーティング 皮膜の色調		黄白色	淡黄白色	淡褐色	黄白色	淡黄白色
崩壊 試験	第一液 (耐胃酸性)	○	○	× 膨潤顕著 又は崩壊	○	× 膨潤顕著 又は崩壊
	第二液 (腸液崩壊性)	10 分 以内	10 分 以内	10 分 以内	崩壊せず	50 分
安定性 試験	第一液 (耐胃酸性)	○	○	× 膨潤顕著 又は崩壊	○	× 膨潤顕著 又は崩壊
	第二液 (腸液崩壊性)	10 分 以内	10 分 以内	10 分 以内	崩壊せず	崩壊せず

【0049】

表 1 に記した結果から、本発明の水性セラック皮膜剤を用いた実施例 1, 2 は、従来技術である水酸化ナトリウムにより水性化した皮膜剤を用いた比較例 1 及び有機溶媒（エタノール）でセラックを溶かした皮膜剤を用いた比較例 2, 3 と比べ、コーティング作業性に優れ、不良品発生が少なく製品歩留まりが高い。

また実施例 1, 2 のコーティング皮膜は、比較例 1 に比べて色が薄く、外観上好ましいものであった。

さらに実施例 1, 2 のコーティング皮膜は、腸溶性コーティング剤として実用上十分な耐胃酸性及び腸溶性が得られることが確認された。

【0050】

[コーティング皮膜のマスキング性能の比較]

前記実施例 3 で得たコーティング顆粒および未コーティング顆粒について、下

記の方法により味マスキング効果を評価した。結果を表 2 に示す。

＜味マスキング効果評価方法＞

実施例 3 のコーティング顆粒と、未コーティング顆粒とを用い、官能試験により評価を行った。顆粒 0.2 g を舌上に置いてから苦味を感じるまでの時間を 5 人のパネリストにつき測定し、平均を求めた。

【0051】

【表 2】

	実施例 3	未コーティング顆粒
苦味を感じるまでの時間	47.5 秒	2.5 秒

【0052】

表 2 に記した結果から、本発明に係る実施例 3 のコーティング顆粒は、未コーティング顆粒に比べて苦味を感じる時間が格段に長くなり、本発明に係る皮膜剤が十分な味マスキング効果を有していることが確認された。

【0053】

[皮膜の耐湿性の比較]

前記実施例 4 と比較例 4 とでそれぞれ作製したキャストフィルムについて、JIS Z0280 の透湿度試験法に準じて透湿度を測定した。試験条件は、(1) 25℃、相対湿度 92%；(2) 40℃、相対湿度 89%とし、各フィルムの透湿度（単位 $\text{g}/\text{m} \cdot 24 \text{ hr}$ ）を評価した。結果を表 3 に示す。

【0054】

【表 3】

	実施例 4	比較例 4
25℃、相対湿度 92%	155	818
40℃、相対湿度 89%	436	1361

$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$



【0055】

表3に記した結果より、本発明に係る実施例4の皮膜は、ヒドロキシプロピルメチルセルロース製の比較例4の皮膜に比べ、優れた耐湿性を有することが確認された。

【0056】

[塩基性アミノ酸、塩基性リン酸塩の必要量の検討]

塩基性アミノ酸としてアルギニンを用い、塩基性リン酸塩としてピロリン酸四ナトリウムを用い、各種のセラックを水性化できる添加量範囲を調べた。

セラックとして脱色セラック（酸価73.4）と白色セラック（酸価84.0）とを用い、これらのセラック1質量部を水溶液とするために必要な塩基の量を求めた。

その結果、アルギニンを用いた場合、脱色セラック1質量部を水溶液にするためにアルギニン0.15～0.17質量部、白色セラックでは0.21～0.25質量部が必要であった。

またピロリン酸四ナトリウムを用いた場合、脱色セラック1質量部を水溶液にするために該リン酸塩0.14～0.18質量部、白色セラックでは0.20～0.26質量部が必要であった。

【0057】

前記のように、セラックを水溶液とするために必要な塩基の量については、脱色セラックと白色セラックとでは塩基必要量に差を生じた。これはセラックの製法に起因しており、製法によりセラックの酸価が異なることが主な要因である。セラックは天然物であるため、食品添加物公定書、日本薬局方などにおける酸価の規格は比較的広く設定されている。これは、原料の品質変動を考慮しているものと考えられ、本実験により得られた塩基の所要量では過不足（特に不足）となる可能性がある。そこで、セラックの酸価の規格範囲をカバーできる塩基性アミノ酸（アルギニン）および塩基性リン酸塩（ピロリン酸四ナトリウム）の補正所要量範囲を算出した。

その結果、アルギニンを用いた場合、脱色セラック1質量部を水溶液にするためにアルギニン0.12～0.19質量部、白色セラックでは0.16～0.2

9 質量部が必要である。またピロリン酸四ナトリウムを用いた場合、脱色セラック 1 質量部を水溶液にするために該リン酸塩 0.12～0.22 質量部、白色セラックでは 0.18～0.28 質量部が必要である。

【0058】

なお、前記塩基性アミノ酸と塩基性リン酸塩の添加量範囲は、精製された脱色セラック又は白色セラックに対するアルギニンまたはピロリン酸四ナトリウムの添加量範囲であり、アルギニン以外の塩基性アミノ酸またはピロリン酸四ナトリウム以外の塩基性リン酸塩を用いる場合等では好適な添加量範囲が異なる。また、本発明の水性セラック皮膜剤は、セラックが完全に溶解した溶液の他、セラックの一部が溶解し他部が溶けきらずに微小粒子の状態で分散しているセラック分散液の形態も含む。このようなコーティング液を調製する場合には、塩基性アミノ酸と塩基性リン酸塩の添加量は前記添加量範囲下限よりも低くすることが可能である。これらを勘案した場合、前記塩基性アミノ酸の添加量はセラック 1 質量部に対して 0.05～0.40 質量部の範囲、塩基性リン酸塩の添加量はセラック 1 質量部に対して 0.04～0.60 質量部の範囲とすることができる。

【0059】

[実施例 5]

精製水 85.75 質量部とした以外は実施例 1 と同様にしてコーティング液を調製した。本コーティング液に、さらにグリセリン 0.6 質量部、シヨ糖脂肪酸エステル (HLB 6) 2 質量部を加えて粗大粒子がなくなるまで十分攪拌し、本発明の皮膜剤用のコーティング液を得た。実施例 1 と同様のコーティング操作を実施し、錠剤質量に対してセラック固形分が 8 質量%コートされたコーティング錠を得た。

【0060】

[実施例 6]

実施例 5 で得たコーティング錠に、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 8 質量%水溶液を実施例 1 と同様のコーティング操作により、錠剤質量に対してヒドロキシプロピルメチルセルロース固形分が 3 質量%になるまでスプレーし、水性セラックコーティング層の外層にヒドロキシプロピルメチルセルロースがオーバ

ーコートされた多層コーティング錠を得た。

【0061】

[コーティング皮膜の耐ヒビ割れ性]

実施例 1、5 及び 6 で得た各コーティング錠について、ガラス瓶内に乾燥剤（シリカゲル）とともに装填した後に密栓保管し、ヒビ割れ発生の有無につき観察した。試験条件は、25℃、10日間とした。結果を下表に示す。

【0062】

【表 4】

	実施例 1	実施例 5	実施例 6
錠剤の表面状態	亀裂あり	亀裂なし	亀裂なし

【0063】

表 4 に記した結果より、本発明に係る実施例 5、6 の皮膜は、乾燥条件下であっても優れた耐ヒビ割れ性（亀裂抑制性）を有することが確認された。

【0064】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、取扱い、品質および安定性に優れた水性セラック皮膜剤、および該皮膜剤によりコーティングしたコーティング食品並びにコーティング医薬品を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 腸溶性、耐酸性、マスキング性、防湿性、光沢性、安定性に優れた水性のセラック皮膜剤、およびそれを用いたコーティング食品とコーティング医薬品の提供。

【解決手段】 本発明は、セラックに塩基性アミノ酸および／または塩基性リン酸塩を含有せしめたことを特徴とする水性セラック皮膜剤とその製造方法、該皮膜剤によってコーティングされたコーティング食品及びコーティング医薬品を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-176333
受付番号	50301033353
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 6月27日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000112912
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番2号
【氏名又は名称】	フロイント産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 7 6 3 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 2 9 1 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区高田馬場 2 丁目 1 4 番 2 号

氏 名

フロイント産業株式会社